

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-251021

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C01G 23/04  
C01G 23/07

(21)Application number : 09-054986

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 10.03.1997

(72)Inventor : TANAKA ATSUSHI  
ARAI SHOICHI  
UEYOSHI YOSHINORI**(54) SUPERFINE TITANIUM OXIDE POWDER SMALL IN CHLORINE CONTENT AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a superfine titanium oxide powder small in chlorine content and suitable as a producing raw material of a dielectric such as BaTiO<sub>3</sub>.

**SOLUTION:** This superfine titanium oxide powder is produced by a vapor phase method and has X lower than a value expressed by an equation,  $X=35E0.02\alpha$ , when the specific surface area of powder measured by BET method is expressed by  $\alpha(m^2/g)$  and the chlorine content is expressed by X(ppm). The producing method of the titanium oxide powder is by oxidizing titanium tetrachloride with oxygen, steam or the gaseous mixture at a high temp. to produce a crude titanium oxide powder and dechlorinating the powder while rolling in a cylindrical rotary heating furnace preferably with steam blown by controlling the temp. of the max. heated area of the powder to 150-650° C.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 13.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3656355

[Date of registration] 18.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251021

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 G 23/04

23/07

識別記号

F I

C 0 1 G 23/04

23/07

B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-54986

(22)出願日 平成9年(1997) 3月10日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 田中 淳

富山県富山市西宮3 昭和タイタニウム株式会社内

(72)発明者 新井 正一

富山県富山市西宮3 昭和タイタニウム株式会社内

(72)発明者 植吉 義範

富山県富山市西宮3 昭和タイタニウム株式会社内

(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末及びその製造法

(57)【要約】

【課題】 B a T i O<sub>3</sub> 等の誘電体の製造原料として好適な塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末を提供すること。

【解決手段】 気相法による微粒子酸化チタン粉末であってBET法で測定した粉末の比表面積を $\alpha$  (m<sup>2</sup> / g)、塩素含有量をX (ppm)とした場合、そのXが $X = 35E0.02\alpha$ なる関係式で示される数値より低いことを特徴とする。酸化チタン粉末の製造法の発明は、四塩化チタンを酸素又は水蒸気、或いはこれらの混合気体を用いて高温酸化することにより粗酸化チタン粉末を製造する第1工程と、該粉末を円筒形回転式加熱炉中で好ましくは水蒸気を吹込み、転動させながら脱塩素を行なう第2工程とからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET法で測定した粉末の比表面積を $\alpha$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、塩素含有量をX (ppm)とした場合、その塩素含有量Xが $X=35E0.02\alpha$ なる関係式で示される数値より低いことを特徴とする気相法によって得られた塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末。

【請求項2】 ペロブスカイト化合物製造用の請求項1記載の微粒子酸化チタン粉末。

【請求項3】 レーザー回折式粒度分布測定法で測定した粒度分布曲線において、 $D_{90}$ が $2\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2記載の微粒子酸化チタン粉末。

【請求項4】 粒度分布を表わすロジネーラムラー式におけるn値が1.5以上である請求項1～3記載の微粒子酸化チタン粉末。

【請求項5】 四塩化チタンを酸素又は水蒸気、或いはこれらの混合気体を用いて高温酸化することにより粗酸化チタン粉末を製造する第1工程と、該粉末を円筒形回転式加熱炉中で転動させながら脱塩素を行なう第2工程とからなる塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末の製造法。

【請求項6】 脱塩素を行なう第2工程において、粉末に水蒸気を接触させることにより塩素含有量を請求項1に記載の量とする請求項5記載の微粒子酸化チタン粉末の製造法。

【請求項7】 第2工程における粉末の最高加熱帯の温度が $150^\circ\text{C}$ 以上 $650^\circ\text{C}$ 以下である請求項5又は6記載の微粒子酸化チタン粉末の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微粒子酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末及びその製造法に関し、さらに詳しくは四塩化チタンを原料とし、気相法により得られた微粒子酸化チタン粉末であって、 $\text{TiO}_2$ 含有のペロブスカイト化合物の製造に好適な塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末及びその製造法に関する。

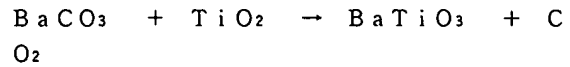
## 【0002】

【従来の技術】酸化チタン粉末の製造法は、大別して四塩化チタンを酸素或いは水蒸気と高温で反応させる気相法と、四塩化チタンや硫酸チタンを加水分解する液相法がある。液相法による酸化チタン粉末は、比較的温和な条件下で製造することができるという点は良いが、純度が悪いこと、粒子が凝集し易いなどの欠点をもっている。一方気相法による酸化チタン粉末はこれらの欠点は少ないが、原料に四塩化チタンを使うため、粉末に塩素が含まれてしまう欠点がある。特に粉末の粒子が細くなる程塩素含有量が高くなることである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】酸化チタン粉末は化粧品、顔料、樹脂のフィラー、誘電体の原料などに使用されるが、最近では特に高性能の誘電体原料として注目され

ている。誘電体として、例えば $\text{BaTiO}_3$ は加熱下で次の反応によって得られる。



$\text{BaTiO}_3$ の誘電体特性を高めるためには、先ず $\text{BaTiO}_3$ 粒子を細かくすることが必要である。上記の反応は固相反応であり、その際先ず高温で $\text{BaCO}_3$ が分解して $\text{BaO}$ が生成し、 $\text{BaO}$ が $\text{TiO}_2$ 粒子中を拡散固溶して $\text{BaTiO}_3$ になると言われている。従って $\text{BaTiO}_3$ 粒子の大きさは $\text{TiO}_2$ 粒子の大きさに支配されることになる。

【0004】 $\text{TiO}_2$ 粒子に含まれる塩素は粒子のごく表面層に吸着して存在しており、加熱中に生成した $\text{BaO}$ と反応して $\text{BaCl}_2$ が生成する。この $\text{BaCl}_2$ は溶融してフラックスの作用をし、 $\text{TiO}_2$ 粒子や $\text{BaTiO}_3$ 粒子の凝集を引き起す。また溶融したフラックスは局在化し易く、その局在化した部分では凝集が多くなり、他の部分との間で品質にバラツキが生ずる。また粒子が凝集すると $\text{BaTiO}_3$ 粒子の結晶が成長して異常粒子となり、 $\text{BaTiO}_3$ の誘電特性を低下させることになる。さらに $\text{TiO}_2$ 中の塩素の存在は $\text{BaO}$ と $\text{TiO}_2$ の原料組成比をくるわす原因となる。高性能の誘電体においては $\text{BaO}$ と $\text{TiO}_2$ 比は厳密に1:1に管理する必要があるが、塩素が存在すると $\text{BaO}$ の一部が $\text{BaCl}_2$ となるため、組成比にずれが生じそれが品質低下につながる。

【0005】本発明者は気相法による酸化チタン粉末に含有する塩素の存在形態やその量について研究した結果、次のようなことが判明した。塩素は酸化チタン粒子の表面層に吸着して存在していること、従って粉末の比表面積と塩素含有量との間には強い相関関係を有していることである。その相関関係図を図1に示す。図1は横軸が粉末の比表面積 $\alpha$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、縦軸が粉末の塩素含有量X (ppm)で縦軸を対数目盛とするとほぼ直線関係となる。

【0006】この塩素の脱離には一般に加熱法が行なわれているが、あまり高い温度で加熱すると $\text{TiO}_2$ 粒子が成長するので加熱温度には制限があり、その温度範囲において大気中で単に加熱しただけでは十分に塩素含有量を下げることはできず、そのため気相法 $\text{TiO}_2$ 粉末はある程度以上塩素を含んだまま使用されているのが現状である。本発明は高純度にして粒子の凝集の少ない気相法による微粒子酸化チタン粉末において、特に塩素の含有量を低減させることを目的とする。さらに他の目的は粒度が細かく、かつシャープな粒度分布の粉末を得ることにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、酸化チタン粒子の塩素含有量の低減について種々研究した結果、粉末の比表面積と塩素含有量の相関関係において、従来の

(3)

特開平10-251021

3

ものよりも低い塩素含有量の微粒子の酸化チタン粉末を得ることに成功したものである。即ち、本発明はBET法で測定した粉末の比表面積を $\alpha$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、塩素含有量を $X$  (ppm)とした場合、その塩素含有量 $X$ が $X = 35E0.02\alpha$ なる関係式で示される数値より低いことを特徴とする気相法によって得られた塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末である。

【0008】また、方法の発明は四塩化チタンを酸素又は水蒸気、或いはこれらの混合気体を用いて高温酸化することにより粗酸化チタン粉末を製造する第1工程と、該粉末を円筒形回転式加熱炉中で転動させながら脱塩素を行なう第2工程とからなる塩素含有量の少ない微粒子酸化チタン粉末の製造法である。またこの製造法における第2工程において、粉末に水蒸気を接触させることにより塩素含有量を前記の関係式で表わされる $X$ の値よりも低くすることを特徴とする微粒子酸化チタン粉末の製造法である。

【0009】

【発明の実施の形態】四塩化チタンを原料とする気相法による $\text{TiO}_2$ 粉末の塩素含有量は図1に示すように $\text{TiO}_2$ 粒子の大きさと相関関係があり、粒子が細かい程塩素含有量は多くなる。そして従来の $\text{TiO}_2$ 粉末の塩素含有量 $X$  (ppm)は図1の式 $X = 35E0.02\alpha$  (図1の直線)で表わされる値より高いものであった \*

$$\log |\log (100/R)| = n \log D + C \quad (3)$$

$$C = \log \log e - n \log D_e$$

【0011】(3)式から $x$ 軸に $\log D$ 、 $y$ 軸に $\log |\log (100/R)|$ の目盛りをつけたロジネーラムラー線図にそれらの関係をプロットすると直線となる。その勾配 $n$ は粒度の均一性を表わし、 $n$ が大きい程均一性が大となる。また $D = D_e$ のとき $R = 36.8\%$ であるから、図上で $R = 36.8\%$ の粒子径を読めば $D_e$ が求められる。本発明の微粒子酸化チタン粉末は、粒径 $D$ を上記の線図上にプロットした場合 $n$ の値が好ましくは1.5以上である。

【0012】次に製造法の発明について説明する。塩素を低減させる前の粗酸化チタン粉末の製造法(第1工程)は基本的には四塩化チタンを酸素又は水蒸気を用いて $300 \sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の高温で酸化反応させる公知のいわゆる気相法である。通常 $\text{TiCl}_4$  1モルに対し、 $\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ の場合は $\text{H}_2\text{O}$ 中の $\text{O}_2$ 換算)が1.0 $\sim$ 1.0モル程度用いられる。装置は一般に石英ガラス製の反応管が用いられる。この方法で得られた酸化チタン粉末は通常0.1 $\sim$ 2重量%程度の塩素を含んでおり、その量は粒度が細かいものが多い。この粗酸化チタン粉末は脱塩素処理される。その方法は一般的には粉末を大気中 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 程度で熱処理する方法である。温度の上限に限界があるのは粉末粒子の成長による粒子の粗大化を防ぐためである。

【0013】しかし、本発明者の研究によると粗粉末を

4

\* (図1の白丸印)。ここで $\alpha$ は $\text{TiO}_2$ 粉末の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )である。本発明の微粒子酸化チタン粉末は前記式で表わされる $X$ の値より低い塩素含有量である (図1の黒丸印)。さらに好ましくは $X = 30E0.02\alpha$ で表わされる量よりも低い塩素含有量である。また比表面積 $\alpha$ は好ましくは $5 (\text{m}^2/\text{g})$ 以上である。

【0010】塩素含有量は上記のように $\text{TiO}_2$ 粒子が細かい程多くなるが、誘電体原料として使用する場合、その他一般に粒子は細かい程よく、好ましくは $D_{90}$ が $2 \mu\text{m}$ 以下、即ち粉末の90% (重量)以上が $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。また粉末中の粒子はできるだけ粒径がそろっているのが良い。本発明はこれを粉末の粒度分布に関する式として知られているロジネーラムラー (Rosin-Rammler) 式を用い、その粒度の均一性を表わす分布定数 ( $n$ ) で規定することにする。ロジネーラムラー式 (文献名: セラミック工学ハンドブック (社団法人 日本セラミック協会編 1版、P. 596 $\sim$ 598) 記載されている。)

$$R = 100 \exp (-b D^n) \quad (1)$$

ここで $R$ は $D$  (粒径) より大きな粒子の百分率である。

$b = 1/D_e^n$  とおくと (1) 式は

$$R = 100 \exp \{ (D/D_e)^n \} \quad (2)$$

ここで $D_e$ は粒度特性数、 $n$ は分布定数と呼ばれる定数である。(1)式から

$$\log |\log (100/R)| = n \log D + C \quad (3)$$

$$C = \log \log e - n \log D_e$$

単に加熱するだけでは粉末中の塩素含有量は十分に下がらず、そのため従来の市販品では図1に示すように $X = 35E0.02\alpha$ の線よりも上であった。本発明の製造法はこの粗酸化チタン粉末を第2工程において円筒形回転式加熱炉中で転動させながら脱塩素化することを特徴とする。転動させながら脱塩素化することにより静止状態で脱塩素化するよりも脱塩素化率がかなり高まる。脱塩素化装置は、例えばチタン製円筒回転炉が用いられる。脱塩素の温度は高すぎると結晶成長を起こし、低いと脱塩素の効率が下がるので $150 \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。加熱時間は回転炉内の滞留時間で0.1 $\sim$ 3時間が適当である。

【0014】回転式加熱炉の雰囲気は大気中でもよく、これによっても塩素含有量はかなり下がるが、塩素低減の効果を高めるには水蒸気を吹込むのがよく、特に前記の式 $X = 35E0.02\alpha$ よりも低い塩素含有量とする場合は加熱炉内に水蒸気を吹込み、 $\text{TiO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ を接触させる必要がある。空気と水蒸気の混合の場合は水蒸気を0.1容量%以上含むことが好ましい。表面吸着の塩素との反応性は、酸素により水の方が高い。このため、水蒸気を酸化チタン粉末粒子に接触させることにより、効率的な脱塩素化が進むと考えられる。

【0015】

【実施例】以下実施例により具体的に説明するが、本発

(4)

特開平10-251021

5

明は実施例に限られるものではない。先ず粗酸化チタンを次の方法で製造した。

(1) 粗酸化チタンI

ガス状四塩化チタン8.9 Nm<sup>3</sup>/hrと、酸素11.3 Nm<sup>3</sup>/hrをそれぞれ1000℃まで予熱し、連続的に石英ガラス製反応器に導入した。得られた反応混合物を急速冷却後、テフロン製バグフィルターにて粉を捕集して、微粒子酸化チタンを30 kg/hrで得た。この酸化チタンは、比表面積3.2 m<sup>2</sup>/g、ルチル化率97%、残留塩素0.1% (重量%、以下同じ) であった。

【0016】(2) 粗酸化チタンII

ガス状四塩化チタン5.9 Nm<sup>3</sup>/hrと、酸素5.2 Nm<sup>3</sup>/hrおよび水蒸気7.9 Nm<sup>3</sup>/hrの混合気体をそれぞれ900℃まで予熱し、連続的に石英ガラス製反応器に導入した。得られた反応混合物を急速冷却後、テフロン製バグフィルターにて粉を捕集して、微粒子酸化チタンを20 kg/hrで得た。この酸化チタンは、比表面積2.8 m<sup>2</sup>/g、ルチル化率32%、残留塩素1.2%であった。

【0017】(3) 粗酸化チタンIII

ガス状四塩化チタン5.9 Nm<sup>3</sup>/hrと、酸素2.2 Nm<sup>3</sup>/hrおよび水蒸気10.3 Nm<sup>3</sup>/hrの混合気体をそれぞれ900℃まで予熱し、連続的に石英ガラス製反応器に導入した。得られた反応混合物を急速冷却後、テフロン製バグフィルターにて粉を捕集して、微粒子酸化チタンを20 kg/hrで得た。この酸化チタンは、比表面積1.01 m<sup>2</sup>/g、ルチル化率15%、残留塩素2.1%であった。

【0018】実施例1

粗酸化チタンIを、チタン製外熱式回転炉(径200 mm、長さ1500 mm、回転速度3 rpm)に、30 kg/hrでフィードした。炉内には水蒸気を1.0 Nm<sup>3</sup>/hr導入した。炉内の最高温度帯域を600℃にして粉末を炉内に1時間滞留させ脱塩素処理した。その結果、比表面積は3.1 m<sup>2</sup>/gでほぼ変りないが、残留塩素は30 ppmに低減していた。上記の比表面積 $\alpha$ の値3.1 (m<sup>2</sup>/g)を $X=35E0.02\alpha$ に代入してXを求めると40 (ppm)となり、実施例1の酸化チタンの塩素含有量は上記式で表わされる量よりも低くなっている。この粉末のレーザー回折式粒度分布測定法(測定手順は、下記)による粒度分布D<sub>90</sub>(以下、単にD<sub>90</sub>と略す)は1.5  $\mu$ mであり、RR-線図(ロジネラムラー線図)におけるn値(以下、単に「n値」と略す)は2.5であった。粒度分布測定手順は、酸化チタン0.05 gに純水5.0 ccおよび10%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液100  $\mu$ lを加え、3分間超音波照射(4.6 KHz、65 W)する。このスラリーをレーザー回折式粒度分布測定装置((株)島津製作所製SALD-2000J)にかけた。レーザー回折において得

6

られた3点データ、D<sub>10</sub>、D<sub>50</sub>、D<sub>90</sub>をそれぞれロジネラムラー線図においてR=90%、R=50%、R=10%としてプロットする。これらの点を通る直線を引き、これからn値を求める。

【0019】実施例2

粗酸化チタンIIを実施例1と同じ回転炉に20 kg/hrでフィードした。炉内の最高温度帯域を550℃とした以外は実施例1と同様にして脱塩素処理した。その結果、比表面積は2.7 m<sup>2</sup>/gでほぼ変りないが、残留塩素は100 ppmに低減していた。X=35E0.02 $\alpha$ の $\alpha$ を2.7とするとXは121となり、粉末の実測の塩素含有量は前記の式の値より低くなっている。またD<sub>90</sub>は0.7  $\mu$ mであり、n値は3.5であった。

【0020】実施例3

粗酸化チタンIIIを実施例1と同じ回転炉に20 kg/hrでフィードした。炉内の最高温度帯域を350℃とした以外は実施例1と同様にして脱塩素処理した。その結果、比表面積は9.9 m<sup>2</sup>/gでほぼ変りないが、残留塩素は2800 ppmに低減していた。X=35E0.02 $\alpha$ の $\alpha$ を9.9とするとXは3300となり、粉末の実測の塩素含有量は前記の式の値より低くなっている。またD<sub>90</sub>は1.3  $\mu$ mであり、n値は2.4であった。

【0021】実施例4

粗酸化チタンIIを回転炉に水蒸気を導入せず、大気中とした以外は実施例2と同様にして脱塩素処理した。その結果、比表面積は2.7 m<sup>2</sup>/gでほぼ変りないが、残留塩素は150 ppmで、水蒸気を導入した実施例2に比べやや高かった。これからX=35E0.02 $\alpha$ に従ってXを求めると121となり、実測値の方がわずかに高い。なお、D<sub>90</sub>は0.9  $\mu$ mであり、n値は3.1であった。

【0022】比較例1

粗酸化チタンIIの2 kgを、チタン製バットに粉厚み30 mmにて敷き詰めた。これを電熱炉に入れ550℃、3 hrで脱塩素したところ、比表面積は2.6 m<sup>2</sup>/gで、残留塩素は380 ppmに低減していた。X=35E0.02 $\alpha$ の $\alpha$ を2.6としてXを求めると115となる。従って残留塩素は前記式の値よりもかなり高い。また、D<sub>90</sub>は1.3  $\mu$ mであり、n値は2.8であった。

【0023】

比較例2日本アエロジル社の超微粉酸化チタンP-25を分析したところ、比表面積4.8 m<sup>2</sup>/gで塩素を820 ppm含有していた。X=35E0.02 $\alpha$ からXを求めると319となり、残留塩素は前記式の値よりも相当高い。また、D<sub>90</sub>は3.1  $\mu$ mであり、n値は1.4であった。

【0024】比較例3

東邦チタニウム社製の高純度酸化チタンを分析したところ、比表面積は2.2 m<sup>2</sup>/gで塩素を60 ppm含有していた。X=35E0.02 $\alpha$ からXを求めると39

(5)

特開平10-251021

7

となり、残留塩素は前記式の値よりも高い。また、 $D_{90}$ は $3.2\mu\text{m}$ であり、 $n$ 値は $1.7$ であった。

【0025】

【発明の効果】本発明により気相法の酸化チタンであって従来にない低塩素含有量の微粒子粉末が得られた。この粉末は特に $\text{TiO}_2$ を成分とした高性能のペロブスカイ化合物の原料として有用である。また粒度の揃った、

8

即ち粒度分布がシャープであり、かつ微細な粒子とすることが可能なので、上記化合物以外の種々用途にも好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化チタン粉末の粒径と塩素含有量の関係を示すグラフである。

【図1】

